

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-244056**

(43)Date of publication of application : **11.10.1988**

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/08

(21)Application number : **62-078029**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **31.03.1987**

(72)Inventor : **HYOZU YOSHIHIKO**

HIGAKE NORIO

TANAKA KATSUHIKO

(54) PRODUCTION OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled toner having the uniform and stable electrification by passing a colored particle contg. a binding resin and a coloring agent and an electrostatic charge controlling particle into an impacting part at a specified atmospheric temp. condition, followed by fixing the charge controlling particle on the surface of the colored particle.

CONSTITUTION: The colored particle A contg. the binding resin and the coloring agent and the charge controlling particle B having ≤ 0.2 particle size ratio of the particle B to the colored particle A and the frictional electrification characteristics of $\geq 3\mu\text{C/g}$ the absolute value of the frictional electrification amount, are passed at the atmospheric temp. of $10\text{W}90^\circ\text{C}$ into the impact part which is constituted of a rotating part and a fixed part and has $0.5\text{W}5\text{mm}$ of the most short gap between them or which is constituted of the two kinds of the rotating parts and has $0.5\text{W}5\text{mm}$ of the most short gap between them, and then, the charge controlling particle B is fixed on the surface of the colored particle A with covering ratio of $0.1\text{W}50\%$ at the impacting part by mechanical impact. Thus, since the amount of the charge controlling agent on the surface of the toner is controlled by the additional amount of said agent, and said agent uniformly presents on the surface of the toner, the uniform frictional electrification amount is always obtd., and the image having the stable image quality is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-244056

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 8 1
3 4 4

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭62-78029

⑰ 出 願 昭62(1987)3月31日

| | | | | |
|---------|-------------|-----|-------------------|-------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 兵 主 | 善 彦 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 樋 掛 | 慧 夫 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ⑳ 発 明 者 | 田 中 | 勝 彦 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉑ 出 願 人 | キヤノン株式会社 | | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| ㉒ 代 理 人 | 弁理士 丸 島 義 一 | | | |

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも諸樹脂と着色剤とを有する着色粒子(A)および該着色粒子(A)に対して0.2以下の粒径比を有し且つ摩擦帯電量の絶対値が $3\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の摩擦帯電特性を有する荷電制御性粒子(B)を、雰囲気温度 $10\sim 90^\circ\text{C}$ の条件下で回転片と固定片から形成される $0.5\sim 5\text{mm}$ の最短間隙を有する衝撃部または少なくとも2種の回転片から形成される $0.5\sim 5\text{mm}$ の最短間隙を有する衝撃部を通過させ、該衝撃部における機械的衝撃により該着色粒子(A)表面に該荷電制御性粒子(B)を被覆率 $0.1\sim 50\%$ で固定化することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに

おける静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。

(従来の技術)

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。

トナーは現像される静電潜像の極性に依りて正または負の電荷に摩擦帯電される。トナーを摩擦帯電させるにはトナーの一成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法では、充分な帯電量を得ることが出来ない。したがって、このようなトナーにより現像して得られる画像はカブリ異く、不鮮明なものとなる。そこ

で、充分な摩擦帯電性をトナーに付与するために、荷電制御剤と呼ばれる物質を添加することが、一般におこなわれている。

今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、トナーを正電性に制御するものとして、ニグロシン、アジン系染料、4級アンモニウム塩などがある。一方、トナーを負電性に制御するものとして、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸のCa、Ce、Fe等の金属錯体などがある。これらは、通常熱可塑性樹脂に添加され、熱溶解分散し、これを微粉砕して必要に応じて適当な粒径に調整され使用される。

しかしながら、これらの荷電制御剤は熱可塑性樹脂中に均一に分散する事が極めて困難であるため、粉砕して得られたトナー粒子間の摩擦帯電量に差を生じるといった問題を有している。このため、従来より、分散をより均一にするための種々の方法が行われている。例えば、塩基性ニグロシン染料は、熱可塑性樹脂との相溶性を向上させるために、高級脂肪酸と造塩して用いられるが、

に装置を必要としコストが高い。又、溶液が濃縮される際の段階にて粒子の凝集を避けることは技術上難しく、該公報中に記載の如く特別な工夫や凝集物の破砕を必要とする。更にはかかる段階に芯体が溶解しないということが必要であり、一方被覆ポリマー物質は該溶液に溶けるという条件が必要である。そのため、芯体の材料及び被覆ポリマー物質の材料に大きな制限がある。又、別な方法としてポリマー物質及び着色剤を分散させた分散液(主に水系分散液)を用いて被覆する方法が提案されている。かかる方法は、溶媒を用いる方法と同様に水の除去に装置を必要としコスト的に不利である。又、分散液が濃縮される際の段階において、粒子の凝集を避けることは技術上難しい。更には芯体の水への分散が必要であり疎水性の強い芯体を分散させる為には乳化剤の如き補助材料を必要とする。一般にかかる乳化剤は親水性物質であり、高絶縁性のトナーにおいては摩擦帯電性を悪化させる。特に高温下において悪い影響を与える。それ故にかかる乳化剤を取り除くこ

しばしば未反応分の脂肪酸あるいは、塩の分散生成物が、トナー表面に露出して、キヤリヤーあるいはトナー担持体を汚染する。それが、トナーの流動性低下やカブリまたは画像濃度の低下を引き起こす原因となっている。一方、荷電制御剤の樹脂中への分散性を向上させるために、あらかじめ荷電制御剤と樹脂粉末とを機械的に併混合してから熱溶解混練する方法もとられている。しかしながら、本来の分散不良は回避することができず、充分な電荷の均一を得るための改良が待望されている現状である。

また、特開昭58-106554号公報では、単分散球状芯体上に着色剤を含むポリマー物質を被覆する方法が提案されている。そのひとつは、ポリマー物質、及び着色剤を溶解又は分散させたシクロヘキサン、メタノール等の溶液中に単分散球状芯体を添加し、溶媒を除去することにより被覆する方法である。かかる方法は、溶液中におけるポリマー物質の量はかなり低くおさえることが良好な被覆を得るために必要であり、溶媒の除去

とが必要であるが技術的に困難であるために使用しないことが好ましい。

さらに、別な方法としてポリマー物質及び着色剤の粉末を用いて加熱により溶解させて被覆する方法が提案されている。かかる方法において、該公報本文中に記載の如く、芯体の熱耐性を可能な限り避けられる程度に十分に低い温度でかつ被覆物質であるポリマー物質を接着するに充分な高い温度に調整することが必要であり、この温度調整が重要である旨の記載がある。これは熱による芯体の相互の融着を防止することを意図するものであるが、電子写真法に用いられるトナーは紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧等により定着し複写物を得るものであるが、かかる定着工程による熱および/又は圧力により溶解することの必要性から芯体の材料は熱可塑性樹脂が主に使われ、被覆物質であるポリマー物質の加熱溶解に際し少なからず芯体の熱溶解がおこる。ポリマー物質が芯体の粒子表面に全面的に付着している場合には、ポリマー物質の接

着に際しての加熱において、芯体の熱溶融が生じるにしてもポリマー樹脂の型のために芯体の腐蝕はある程度防ぐことができる。しかしながら、部分的な被覆物質の付着状態の場合には芯体の熱溶融による芯体粒子の熱凝集を防止することは困難であり、部分的に被覆されたトナーを得ることは技術的に困難である。

特開昭61-210368号公報では、球状粒子表面にバインダー用樹脂および着色剤をベンジエルミキサー、スパーミキサー等の混合機を用いて分散し、球状粒子の軟化点より低く、バインダー樹脂の軟化点よりも高い温度で処理することにより固定化する方法が提案されている。かかる方法はバインダー樹脂が球状粒子の軟化点より低いという材料上の制限があり、又、実施例に示される如く110℃～140℃、10分間の熱処理を行うために球状粒子の熱による凝集融着を避けることは技術上難しく、また用いる材料によっては熱劣化を受けることも考えられ、未だ充分な問題解決がなされているとは言えない。

該電制剤性粒子(B)を被覆率0.1～50%で固定化することを特徴とする静電荷電現像用トナーの製造方法を提供することにある。

以下、本発明を詳細に述べる。

本発明の製造方法で得られるトナーは、荷電制御剤又は電荷制御剤が粒子表面に強固に固定化され、かつ個々のトナー粒子に均一にしかも安定に存在するために、極めてトナー粒子間の摩擦帯電量が均一になる。これに対し、荷電制御剤とトナー母体を単に均一に混合するだけでは連続搬送の過程でトナー表面に付着している荷電制御剤が容易に脱着し、キヤリアーあるいはトナー担持体を汚染し、これにより徐々に摩擦帯電量が低下するために、画線濃度は低下し、カブリが増大して好ましくない。従来の溶融、混練、粉砕、分級を経て製造されるトナーの場合でも荷電制御剤の一部は、トナー表面での付着力が弱いために脱着する傾向があり、同時にキヤリアーやトナー担持体を汚染する。又、元来荷電制御剤は、その機能からトナー表面にのみ存在すれば良いもので、

このように、荷電制御剤の分散を個々のトナー粒子に均一に行うことが当該技術分野で強く要請されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は上述したトナーの製造方法における問題点を克服したトナーの製造方法を提供することにある。

本発明の目的は、均一にしかも安定に帯電しうるトナーの製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明の目的は、少なくとも結着樹脂と着色剤とを有する着色粒子(A)及び試着色粒子(A)に対して0.2以下の粒径比を有し且つ摩擦帯電量の絶対値が $3\mu\text{c/g}$ 以上の摩擦帯電特性を有する荷電制御性粒子(B)を、雰囲気温度10～90℃の条件下で回転片と固定片から形成される0.5～5mmの最狭間隙を有する衝撃部または2種の回転片から形成される0.5～5mmの最狭間隙を有する衝撃部を通過させ、該衝撃部における機械的衝撃により該着色粒子(A)表面に

トナー粒子中に存在するものは實質的に無駄になる。従来のトナー製造では添加した荷電制御剤の一部が使用されるのみでほとんどが無駄になっていたと考えられる。又、表面部の量をコントロールすることは困難であった。

即ち、用いられる結着樹脂と荷電制御剤との混練性および混練方法により分散性に差異があり、例えば混練温度を低くして分散性を良くすることも考えられるが結着樹脂の切断や着色剤の分散性の不良等の傾向があり、必ずしも荷電制御剤にとって好ましい混練方法が採用されるとは限らない。その結果粉砕時の衝撃に対する破断のしかたが異なり、トナー表面部の量が変化するものと推定される。

又、懸濁重合法によって得られるトナーの場合にも、混練、粉砕により得られるトナーと同時に分散性の点等から表面部の荷電制御剤の量をコントロールすることは困難である。又、添加された荷電制御剤の一部のみが使用されるのみでほとんどが無駄になっていたと考えられる。

時にかかる方法においては電荷制御剤の一部にはニグロシン系モノアゾ染料の金属錯塩の如く重合阻害の問題があり、多量の使用を困難にする場合もある。又、加水分解性のもの、モノマーで分解するもの親水性の強いもの等は荷電制御性の消失や粒度分布をブロードにしたり、微小粒径を生成せしめたりして使用が困難な場合もある。表面が樹脂状物質で被覆されているようなカプセルトナーの場合には、樹脂溶液を用いる被覆方法が主として用いられており、同時に荷電制御剤の偏在等の問題又は前出と同様の問題から均等な表面のコントロールは技術的に必ずしも容易ではない。

荷電制御性を有する粒子(B)と着色粒子(A)を粉末状で機械的な衝撃により粒子(B)を着色粒子(A)上に部分的に固定化するものである。

絶縁性トナーにおいて、摩擦帯電量を一定に調整することは重要である。即ち、異った環境下でも良好な画像が得られること、又連続画出しにおいても初期と変わりぬ良好な画像が得られることのひとつの重要な特性は摩擦帯電量をいかに制御す

るかにある。一般に摩擦帯電の立ち上がりをよくすること、その絶対量が大きくなりがちで、特に低温環境下において、その過大な帯電荷のためにトナーを潜像面に転移させるのに大きな電界を作り出す必要を生じ、システム上の負担や、絶縁破壊による放電のリスクがある。

一方、帯電特性を抑え、特に高温環境下において、充分な帯電量を有するのに時間を要し、潜像部以外にも電気的な力以外の力で付着するトナーを排除できず画像を汚染する等の問題が生じる。こうした問題は荷電制御性を有する粒子(B)を部分的に着色粒子(A)表面に固定化させることにより解決されうるものである。即ちトナー粒子上に荷電制御剤が均一に、かつ部分的に存在することにより、制電効果により摩擦帯電量が制御されるものである。他方、荷電制御性を有する粒子(B)がトナー粒子上に全面的に存在する場合は制電効果が少なく摩擦帯電量の絶対量(摩擦帯電量の絶対値の値)が大きくなりすぎるものと推定される。

本発明になるトナーは荷電制御性を有する粒子を粉末状で機械的な衝撃により固定化せしめるものであり、従って本発明の処置を行ったトナーは、その後の工程、例えばシリカ等の外添時の攪拌や現像時の攪拌、擦過等により実質的に遮断することなくトナーを一体化して作用する。

トナー表面部の荷電制御剤の量が添加される量によりコントロールされるとともに均一に存在するので連続複写した場合にも常に均一な摩擦帯電量が得られ、そのため画像濃度が一定で画質の安定した画像が得られる。

また、本発明によるトナーは、電荷制御剤をトナー表面だけに存在させる事ができる為、添加量は従来方法の1/5以下(例えば約1/10)にすることが可能である。

又、更にはかかる方法により生成されたトナーはトナー表面に荷電制御剤が固定化されているのでキャリアー汚染やスリーブ汚染を引き起こすことも極めて少なく良好な現像特性が得られる。

荷電制御性を有する粒子(B)は荷電制御性物質

単体からなる粒子又は樹脂中に荷電制御性物質を分散した樹脂粒子のいずれもが使用されうる。

粒子(B)と着色粒子(A)は、粒子(B)の平均粒径/粒子(A)の平均粒径の値が0.2以下であることが好ましい。該粒径比が0.2以上である場合には、着色粒子(A)の表面に粒子(B)を均一に固定化することが困難である。

粒子(B)の被覆率(粒子(A)が粒子(B)に覆われる割合)は下記に示す式により示される。

粒度分布は、下記測定法によって測定する。測定装置としてはコールタカカウンターTA-II型(コールタカ社製)又はエンゾー・ン・パーチクルカウンター80XY-2(米陽パーチクルデーター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力する。電界液は1~4%NaCl水溶液を用いる。

測定法としては前記電界水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5mlを加

え、さらに測定試料を0.5～50mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、肌記コールターカウンターTA II型又はエルゼンバーチカルカウンター80XY-2により、アパチャーとして12～120μアパチャーを用いて、0.2～40μの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

$$\text{被覆率}(\%) = \frac{1}{4} \times \frac{W_1 \times R_1 \times M_1}{W_2 \times R_2 \times M_2} \times 100$$

(式中、 W_1 は粒子(A)の重量を示し、 W_2 は粒子(B)の重量を示し、 R_1 は粒子(A)の平均粒径を示し、 R_2 は粒子(B)の平均粒径を示し、 M_1 は粒子(A)の真密度を示し、 M_2 は粒子(B)の真密度を示す。)

着色粒子(A)は、粒子(B)により被覆率0.1～50%で被覆されている事が好ましい。具体的には、粒子(B)が実質的に荷電制御物質のみで形成されている場合、被覆率は、0.1～10%、好ましくは0.2～5%が良い。また、

25℃、50～60%RHの環境下に一晚放置した後、約200ccの容積をもつポリエチレン製容器中で十分に混合し(約5～10分間)、400メッシュスクリーンを有するアルミニウム製セルを用いて通常のブローオフ法によりトリボ電荷量を測定する。この方法によって測られたトリボ電荷が絶対値にして3μc/g以上、特に7μc/g以上の値を有するものである。

本発明のトナーに使用する荷電制御性物質としては、温度20乃至90℃で少なくとも固体である正あるいは負の荷電制御剤が用いられる。

(1)トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

ニグロシン、炭素数2～10のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例えば、C. I. Basic Yellow 2(C. I. 41000)、C. I. Basic Yellow 3、C. I. Basic Red 1(C. I. 45180)、C. I. Basic Red 9(C. I. 42

性子(B)が荷電制御物質と樹脂成分とで形成されている場合には0.2～50%、好ましくは0.4～40%が良い。

被覆率が0.1%以下の場合、荷電制御性が不充分であり、一方50%を超える場合には、摩擦だいでりようの絶対値の値が大きくなり過ぎて、画像濃度の高い画像が得られにくくなる傾向が高まる。

本発明における荷電制御性物質とは、下記摩擦帯電特性を満足する物質をいう。即ち、ポリスチレン樹脂(重量平均分子量約10万乃至20万)の塊状重合体100重量部に対し荷電制御性物質5重量部を熱ロールにて100°～150℃で十分に加熱し(例えば、約30分間乃至1時間)、冷却後粉砕し、分級して得られる10μに主体粒径をもつ荷電制御性物質を含むポリスチレン粒子を調製する。調製されたポリスチレン粒子約5gと200～300メッシュに主体粒径をもつ樹脂で被覆されていないキヤリアー炭粉(例えば日本炭粉社製、BFV200/300)95gとを

500)、C. I. Basic Violet 1(C. I. 42535)、C. I. Basic Violet 3(C. I. 42555)、C. I. Basic Violet 10(C. I. 45170)、C. I. Basic Violet 14(C. I. 42510)、C. I. Basic Blue 1(C. I. 42025)、C. I. Basic Blue 3(C. I. 51005)、C. I. Basic Blue 5(C. I. 42140)、C. I. Basic Blue 7(C. I. 42595)、C. I. Basic Blue 9(C. I. 52015)、C. I. Basic Blue 24(C. I. 52030)、C. I. Basic Blue 25(C. I. 52025)、C. I. Basic Blue 26(C. I. 44045)、C. I. Basic Green 1(C. I. 42040)、C. I. Basic Green 4(C. I. 42000))など、これらの塩基性染料のレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りん

タンゲステン酸、りんモリブデン酸、りんタンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、C. I. Solvent Black 3 (C. I. 26150)、ハンザイエロー G (C. I. 11680)、C. I. Mordant Black 11、C. I. Pigment Black 1、ベンゾルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、あるいはジブチルまたはジオクチルなどのジアルキルチン化合物、ジアルキルチンボレート化合物、グアニジン誘導体、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂。

(2) トナーを負電性に制御するものとして下記物質がある。特公昭41-20153号、同43-27596号、同44-6397号、同45-26478号に記載されているモノアゾ染料の金属錯塩。特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-738

4号、特公昭59-7385号に記載されているサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn、Ag、Co、Cu、Fe等の金属錯塩、スルホン化した銅フタロシアニン顔料。

更には本発明に用いられる電荷制御性物質として具備すべきは環境依存性の少ないこと、熱的に安定であること、機械的に安定であること、化学的に安定であることが必要である。

粒子(B)に用いられる樹脂としては、トナー用結着物質の使用が可能で、例えば、ポリスチレン及びその置換体の単重合体：スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂、などが例示される。好ましい結着物

質としては架橋されたスチレン系共重合体もしくはポリエステルがある。このスチレン系共重合体のコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの複重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどの複重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの環状芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタク

リレートなどの環状二重結合を2個有するカルボン酸エステルジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として用いられる。

かかる樹脂はT_gにて50℃以上、好ましくは55℃以上が長期保存に対するいわゆるプロツネング性に対して好ましい。電荷制御物質と樹脂との混練粉砕手段は、特に荷電制御性物質単体粒子または単体粒子の凝集体が粒子(A)に対する数値比で0.2以上である場合には、かかる樹脂中に該荷電制御物質を分散し、微粉化して0.2以下にすることができるので有効な手段である。

樹脂に対する前出の荷電制御性物質の割合は、荷電制御性物質の重量/樹脂の重量が50/50~1/99、好ましくは20/80~1/99が良い。

荷電制御性物質を含有する樹脂粒子(B)の場合には、荷電制御性物質と樹脂との熱溶解品

し、冷却し、通常公知の方法により粉碎して、微粒子を得る。必要ならば分選することにより好ましい粒度を有する微粒子を得ることもよい。又、樹脂及び荷電制御物質の組成物を溶解し、該溶解物を加熱噴霧により微粒子を生成してもよい。

また、モノマーは溶かすが該モノマーから生成したポリマーは溶かさない有機溶媒中で前出の諸問題のない荷電制御性物質の存在下に重合を行い、荷電制御性物質を有するポリマー微粒子を生成し、溶媒を除去して該ポリマー微粒子を得ることもよい。

更に、モノマー中に前出の諸問題のない荷電制御性物質を分散し、モノマーを實質上溶かさない媒体中で懸濁重合することにより該荷電制御性物質を有するモノマーから生成されたポリマーの微粒子を得る方法もある。この際、懸濁重合に使用される分散剤はシリカ、リン酸カルシウムの如き分散剤が用いられる。分散剤は、該ポリマー微粒子から水洗又は酸アルカリ等により取り除かれるのが好ましいが、実用上の問題が無い場合にはポ

リマー微粒子から取り除かなくてもよい。

かかる前処理において、粒子(B)を均一に粒子(A)に付着せしめるに際し粒子(B)の流動性、分散性が重要である。すなわち粒子(B)が強い凝集を呈する場合は前処理の工程で個々の粒子にすることができず均一な付着が困難となる傾向がある。又、同様に流動性が極度に劣る場合も同様に個々の粒子にすることが難しく同様に均一な付着が困難となる。かかる流動性、分散性の劣る粒子(B)に關し、あらかじめ粒子(B)にシリカ微粉末を添加混合し流動性、分散性を良くした粒子(B)を用いて、粒子(B)を粒子(A)に均一に付着させるに方法を用いることは特に好ましい。かかる方法に用いられるシリカ微粉末は正の電荷制御剤に対して正電荷性処理シリカ、負の電荷制御剤に対して負電荷性処理シリカが用いられる。添加量は粒子(B)の重量に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%用いられる。かかる処理シリカとして正電荷性又は負電荷性のシランカップリング剤、疎

水性処理剤、シリコンオイル等の1種又は2種以上で処理された疎水性シリカ微粉末が好ましい。該シリカ微粉末は、窒素ガス吸着法により測定した比表面積が40~400 m^2/g である事が好ましい。又、メタノール滴定法試験によって測定された疎水化度が30~80%の処理されたシリカ微粉末が特に好ましい。

処理されたシリカ微粉末に疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次のように行う。供試シリカ微粉末0.2gを容量250 m^3 の三角フラスコ中の水50 m^3 に添加する。メタノールをビュレットからシリカの全量が浸潤されるまで滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点はシリカ微粉末の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

次に固定化する方法であるが、トナーにおいて

は着色粒子(A)の破砕片や粒子(B)が遊離したり、一旦付着された粒子(B)の再遊離は好ましくなく、より確実に固定化されることが好ましい。

着色粒子(A)が粉碎されない範囲の新撃力と融着凝集の発生しない範囲の温度コントロールを行うことが重要である。本方法を実施するための固定化装置一例としてリサイクル機構を有し多数の回転ピンを有するピンミル(第4-1図参照)や、回転するブレードやハンマー(回転片)とライナ(固定片)との間で衝撃を与え、かつリサイクル機構を有する粉碎機(第2-1図及び第3-1図参照)が有効である。

該装置における回転片の先端の周速は30~150 m/sec が好ましい。温度は着色粒子(A)と粒子(B)の物性により異なるが20°~90℃、好ましくは30°~70℃がよく、又衝撃部の滞留時間は0.2 sec ~12 sec が好ましい。ピンミルの場合は粉体の温度を過くする必要がある。第2-1図又は第3-1図の

タイプの装置では遠心力により処理される粉体がライナー近傍に集められるので粉体の濃度のラチチュードはひろい。ピンミル間もしくはブレードまたはハンマーとライナーとの間の最短間隙は0.5～5mm程度が好ましく、更に好ましくは1mm～2mmに調整した場合により結果が得られる。

より詳細に第2-1図を参照しながら説明すると前出の方法により前処理された粉体(A)及び(B)は導入口24から投入され入口室20を通り、回転する分散羽根14にそって回転するブレード15とライナー18の間の衝撃部19を通り、出口室21を通り、リターン路22及びブローワー25を通り再び同回路を循環する。固定化処理が終了後、第8図に示される如き形態を有する粒子(B)を具備する粒子(A)が製品取り出し口23から取り出される。

ここにおいて、粒子(A)及び粒子(B)からなる粉体は衝撃部19でブレード15とライナー18の間で衝撃を受け固定化処理がなされるもの

とともに結着樹脂と着色剤、必要ならば顔料とからなる混合物を溶解混練し、冷却後に通常公知の粉砕機により粉砕し、必要ならば分級して粒度分布を揃えたものを用いる。現像用トナーとして好ましい着色粒子(A)の体積平均粒径は2～20 μ である。

トナー用結着物質として、例えば、ポリスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては架橋されたスチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。このスチレン系共重合体のコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アク

である。ここにおいて必要により、ジャケット26に冷却水を流して、雰囲気温度を調整するのは好ましい。第2-2図においてブレード15とライナー18との間隙aが最短間隙であり、ブレード15の幅bに対応する空間が衝撃部である。

第3-3図は、固定化装置のライナー29と回転するロータ31の位置関係を示すものであり、ライナー29とロータ31の最短間隙とは、ライナー29との内周への突出部の先端を結んで得られる円周51とロータ31の突出部の軌跡52の2つの円の半径の差をいう。ロータ31のかわりにブレードやハンマーを用いた場合も同様である。

第4-2図は、ピンミルタイプの固定化装置におけるピンを装置前から見た場合の略図であり、固定ピン39及び回転ピン54の間隙55が最短間隙である。尚、15は最大間隙を示し、56は回転ピン54の軌跡を示す。

着色粒子(A)は例えば、下記により得られる。粉砕法による着色粒子(A)としては、少な

リル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アキリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの様な二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体、例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどの様な二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの様な芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングルコールジアクリレート、エチレングルコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの様な二重結合を2個有するカルボン酸エステルジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル

化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として用いられる。

次に着色剤について述べる。磁性トナーを生成するには、磁性粒子を添加する。この場合、磁性粒子は着色剤の役割をもかねている。本発明に用い得る磁性粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末があげられる。粒径が0.1～1 μ m、好ましくは0.1～0.5 μ mである磁性粒子が用いられる。この磁性粒子の含有量はトナー重量に対し、10～65重量%、好ましくは20～60重量%がよい。又、これら磁性粒子はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の処理剤あるいは適当な反応性の樹脂等で処理されていてもよい。この場合磁性粒子の表面積、表面に存在する水酸基の密度にもよるが、5重量%以下(好ましくは0.1～3重量%)の処理量で十分好ましい分散性が得られる。

前処理は粒子(B)を分散しつつ、着色粒子(A)と摩擦せしめて静電力(及びファンデルワールスカ)により着色粒子(A)に付着せしめる。一般的には高速の攪拌羽根付きの混合機が用いられるが、混合機能と分散機能を有するものであればよい。

第1図は高速攪拌羽根付きの混合機の一例であるが、前処理としては着色粒子(A)と粒子(B)がともに良好に分散され、かつ、着色粒子(A)が破壊されるほどの粉砕が実質上行われないことが必要である。

このため、この材料の物性により決められるが着色粒子(A)及び粒子(B)(トナー用材料)の前処理温度は0～50℃、好ましくは15～35℃でおこなうことが好ましく、羽根の先端周速度としては5～50m/secが好ましく、処理時間としては約1分間～1時間が好ましい。このような前処理を行う際、攪拌により温度の上昇があるのでジャケットによる冷却や、冷却エアーの投入により槽内の冷却を行うことが好ましい。こ

前電荷制御物質が樹脂の場合には、樹脂を通常公知の方法により粉砕し微粒子を得る。必要ならば分級することにより好ましい微粒子を得ることもよい。又加熱噴霧により微粒子を得ることもよい。

更に、モノマーは溶かすかポリマーは溶かさないう溶媒中で重合を行い溶媒を除去した微粒子を得ることもよい。かかるモノマー固成物をモノマーを実質上溶かさない媒体中で重合することにより微粒子を得ることもよい。この分散剤は通常公知のものが用いられる。分散剤は水洗又は酸、アルカリ等により取り除いて使用するのが好ましいが実用上の問題がない場合には取り除かなくて使用することもよい。

次に本発明のトナーの製造方法を詳細に以下に記す。

本発明に係る固定化の方法は粒子(B)を分散し均一に着色粒子(A)に付着せしめる前処理と、付着せしめた粒子(B)を衝突力により、着色粒子(A)に固定化する工程を有している。

の前処理装置としては高速の攪拌羽根付きの混合機でなくとも分散機能と混合機能を有し、停留時間が十分に長く得られるものであればよく、粉砕機、振動ミル等を衝突力を落として使用することもよい。以上の他、着色粒子(A)を有する液中で粒子(B)を分散し、口過、乾燥を行って前処理してもよい。

また、着色剤としては従来より知られている染料、カーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックの如き原料が使用可能である。着色剤は接着樹脂を基層にして0.5～30重量%含有されるのが好ましい。

重合方法による着色粒子(A)は例えば下記に示す方法により得られるが、これらに限定されるものではない。重合性モノマー、着色剤、重合開始剤さらに必要に応じて緩衝剤、荷電制御剤、粘性ポリマー、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめた単量体系を懸濁安定剤を含有する水相(すなわち懸濁相)中に投入し、攪拌下に過酸

重合する。その後懸濁安定剤を取り除き、減圧し乾燥することにより得られる。

上述する懸濁重合方法により粒子(A)を得るのが粒度分布がシャープであるので特に好ましい。

重合着色粒子(A)を形成するために適用出来る重合性単量体は、反応基として $\text{CH}_2=\text{C}<$ 基を有するモノマーであり、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -エチルスチレン等のスチレンおよびその誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸

レン、またはスチレンと他の単量体との重合単量体から生成された重合着色粒子(A)は、現像性、耐久性を考慮した場合好ましい。

又、単量体の重合時に添加剤として極性基を有する極性重合体、極性共重合体または親化ゴムを添加して重合性単量体を重合すると好ましい重合トナーを得ることが出来る。極性重合体、極性共重合体または親化ゴムは、重合性単量体100重量部に対して0.5〜50重量部、好ましくは1〜40重量部を添加するのが良い。0.5重量部以下では、充分な凝集カプセル構造をとることが難しく、50重量部以上では、重合性単量体の量が不足して重合トナーとしての特性が低下する傾向が強くなる。極性重合体、極性共重合体または親化ゴムを加えた重合性単量体組成物を該極性重合体と逆荷電性の分散剤を分散せしめた水性媒体の水相中に懸濁させ、重合させることが好ましい。即ち、重合性単量体組成物中に含まれるカチオン性又はアニオン性重合体、カチオン性又はアニオン性共重合体またはアニオン性

エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などのビニル基の如き反応性の二重結合を有する単量体がある。これらを単独あるいは二種以上用いても良い。必要に応じて、界面剤を使用しても良い。界面剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等を例示し得る。界面剤の添加量は、通常重合性単量体100重量部に対して0.1〜5重量部使用される。また、これらの重合性単量体の重合体を単量体組成物中に少量添加しても良い。上記した単量体の中で、スチレン、アルキル基の如き置換基を有するスチ

レン化ゴムは、水性媒体中に分散している逆荷電性のアニオン性又はカチオン性分散剤とトナーとなる粒子表面で静電的に引き合い、粒子表面を分散剤が覆うことにより粒子同志の合一を防ぎ、安定化せしめると共に、添加した極性重合体、極性共重合体または親化ゴムがトナーとなる粒子表面層部に集まる為、一種の殻のような形態となり、得られた粒子は凝集的なカプセルとなる。そして、粒子表面層部に集まった比較的高分子量の極性重合体、極性共重合体または親化ゴムは多量の低軟化点化合物をトナー粒子内部に内包するので、本発明の重合粒子にブロッキング性、剥離性、耐摩耗性の優れた性質を付与する。本発明に使用し得る極性重合体（極性共重合体及び親化ゴムを包含する）及び逆荷電性分散剤を以下に例示する。尚、極性重合体はGPCで測定した重量平均分子量が5,000〜500,000のもの、重合性単量体に良好に溶解し、耐久性も有するので好ましく使用される。

(i) カチオン性重合体としては、ジメチルアミ

ノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等含窒素単量体の重合体、スチレンと含窒素単量体との共重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等と含窒素単量体との共重合体がある。

(ii) アニオン性重合体としてはアクリロニトリル等のニトリル系単量体の重合体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体の重合体、アクリル酸等の不飽和カルボン酸の重合体、不飽和二塩基酸の重合体、不飽和二塩基酸の無水物の重合体またはスチレンと該単量体との共重合体がある。

分散剤としては、水性媒体中で単量体組成物粒子を分散安定化する能力を有し、水に難溶性の無機微粉末が好ましい。水性媒体中への分散剤の添加量は水を基準として0.1～50重量%（好ましくは1～20重量%）添加するのが良い。

(iii) アニオン性分散剤としては、アエロジル#200、#300（日本アエロジル社製）等のコロイダルシリカがある。

(iv) カチオン性分散剤としては酸化アルミニウ

ム、水酸化マグネシウム、カツブリング剤処置によるアミノアルキル変性コロイダルシリカ等の撥水性正帯電性シリカ微粉末等がある。

上述の陽性重合体または共重合体のかわりにアニオン性を有する環化ゴムを使用しても良い。

陽性重合着色粒子（A）を生成するには、単量体組成物に陽性粒子を添加する。この場合、陽性粒子は着色剤の役割をもかねている。本発明に用い得る陽性粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末があげられる。粒径が0.05～5 μ m、好ましくは0.1～1 μ mである陽性微粒子が用いられる。この陽性粒子の含有量はトナー重量に対して、10～60重量%、好ましくは20～50重量%が良い。又、これら陽性微粒子はシランカツブリング剤、チタンカツブリング剤等の処理剤あるいは適当な反応性の樹脂等で処理されていても良い。この場合陽性微粒子の表面積、

表面に存在する水酸基の密度にもよるが、5重量%以下（好ましくは0.1～3重量%）の処理量で十分な重合性単量体及び低軟化点化合物への分散性が得られ着色粒子（A）物性に対しても悪影響を及ぼさない。重合着色粒子（A）は着色剤を含有しており、着色剤としては従来より知られている染料、カーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックの如き顔料が使用可能である。着色剤は、重合体および低軟化点化合物を基準にして0.5～30重量%含有される。トナー中には必要に応じて荷電制御剤、流動性改質剤高目型剤を添加（内装）しても良い。

懸濁重合方法は、着色剤又は必要に応じて添加された添加剤を均一に溶解分散せしめた単量体組成物を、0.1～50重量%の懸濁安定剤（例えば、難溶性無機分散剤）を含有する水性媒体（例えば重合温度よりも5℃以上、好ましくは10℃～30℃以上の温度に加熱されている）中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホミジナイザ等に

より分散せしめる。好ましくは、溶解または軟化された単量体組成物の粒子が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30 μ m以下（例えば体積平均粒径0.1～20 μ m）の大きさを有する様に攪拌速度、時間および水性媒体の温度を調整する。その後、分散安定剤の作用によりほぼその状態が維持される様、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行いながら、水性媒体の液温を重合温度まで下げる。重合温度は50℃以上、好ましくは55～80℃、特に好ましくは60～75℃の温度に設定し、攪拌しながら実質的に非水溶性の重合開始剤を添加し重合を行う。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、分散安定剤の除去、濾過、デカンテーション、遠心等の如き適当な方法により回収し乾燥することにより本発明に使用し得る重合着色粒子（A）が得られる。懸濁重合法においては、通常重合性単量体及び低軟化点化合物100重量部に対し水200～3000重量部を水性分散媒として使用する。

又、加熱混合されたのち、溶融状態で微粒子化

するものもよい。従来公知の各種の液体微粒子化方法が適用できる。すなわち、圧力による一流体ノズル、高温気流による二流体ノズル、回転ディスクを用いたディスクアトマイザー等を用いてもよい。

本発明で使用される粒子(A)の結着断端は定着方式が熱定着用の場合には下記方法によって測定された軟化点が90～150℃が好ましく、軟化点90～140℃が特に好ましい。

フローテスターCFT-500型(島津製作所製)を用い、試料は0.0mESHバスキを約1.0～1.5g秤量し、これを成形器を使用し100Kg/cm²の加重で1分間加圧する。この加圧サンプルを下記の条件でフローテスター測定を行い流出開始時と流出終了時のストローク差の1/2に対応する温度をもって軟化点とする。

測定条件

RATE TEMP 5.0 D/W (℃ 1分)
SET TEMP 50.0 DEG (℃)
MAX TEMP 200.0 DEG

ことが好ましい。かかる造粒方法は球状の粒子が得られ好ましいものである。

カプセルの壁形成物質としては、例えば次のものが挙げられる。ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体(スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体(スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体)；ロジン変性マレイ

INTERVAL 2.5 DEG
PREHEAT 300.0 SEC (秒)
LOAD 50.0 KGF (Kg)
DIE (DIA) 0.5 MM (mm)
DIE (LENG) 1.0 MM
PLUNGER 1.0 CM² (cm²)

圧力定着性カプセルトナーとして使用する時は、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、パラフィン、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、高級アルコールなどのワックス類；エチレン-酢酸ビニル樹脂、環化ゴムなどが使用できる。加熱混合されたのち、溶融状態で微粒子化するのもよい。従来公知の各種の液体微粒子化方法が適用できる。すなわち、圧力による一流体ノズル、高温気流による二流体ノズル、回転ディスクを用いたディスクアトマイザー等を用いてもよい。また、溶媒中にて加熱溶融し、冷却して微粒子化するのもよい。ここにおいて攪拌下に分散剤を使用することもよい。必要ならば分散剤は水洗、酸又はアルカリにより取り除く

ン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アイオノマー樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂等である。

カプセル壁形成方法は、壁材は溶かすが芯材粒子實質上を實質的に溶かさない溶媒中で前記壁材の溶解度特性を変えるような方法、例えば貧溶媒を滴下して壁物質を析出させる相分離方法が好ましく用いられる。

着色粒子(A)上に粒子(B)を均一に固定化せしめるに際し、着色粒子(A)は突起部の少ない球状の粒子が均一に粒子(B)を固定化する上で好ましい。

本発明の製造方法で得られたトナーは、公知の乾式静電画像形成法に適用できる。例えば、カスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトニング法、二成分ACバイアス現像法などの二成分現像法；導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法、ジャンピング現像法などの磁性トナーを使用する一成分現像法；粉末塗法およびフアーブラシ法；トナー担持体上に静電力的力によって保持される

ことによってトナーが現像部へ搬送され、現像に供される非磁性一成分現像法、電界カーテン法によりトナーが現像部へ搬送され、現像に供される電界カーテン現像法などに適用可能である。

実施例-1

| | |
|---|--------|
| スチレンモノマー | 170重量部 |
| 2-エチルヘキシル アクリレートモノマー | 30重量部 |
| スチレン-ジメチルアミノ エチルメタクリレート共重合体 (ジメチルアミノエチル メタクリレート10mol%、 重量平均分子量=40000) | 8重量部 |
| NKエステル3G | 1.1重量部 |
| (β -系架橋剤、新中村化学工業製) | |
| カーボンブラック | 20重量部 |
| (STERING B、米國キヤボット製) | |

上記成分をアトライターにより温度60℃で、4時間混合して単量体組成物を調製した。得られた単量体組成物に2、2'-アゾビス-

1μの粒子(B)を得た。

次に、粒子(B)100重量部とアミノシリコンオイルで処理されたシリカ微粉末(BET比表面積=130m²/g)2重量部とを混合した。

次に、粒子(A)1000重量部に粒子(B)とシリカ微粉末とからなる該混合物50重量部を第1図の装置を用いて30m/sec、2分間前処理した。

次に第2-1図の装置を用いて最短間隔1mmブレードの周速60m/sec、処理時間3分間(衝撃部の停留時間は2秒間)の間処理した。機内温度は50℃であった。搬送率は13.7%であった。

電子顕微鏡で観察したところ部分的に融着固定化されているのが観察された。摩擦帯電量は+15μc/gであった。上記トナー100重量部に、アミノシリコンオイルで処理されたコロイダルシリカ0.5重量部を外添した。

上記現像剤に、シリコン樹脂で被覆された250~300メツシュのフエライト粒子1000

ジメチルバレロニトリル)10重量部、及び2、2'-アゾビスイソブチロニトリル1重量部を添加し、混合したものを、アエロジール#200(日本アエロジル製)10重量部含有する60℃に加温されたイオン交換水1200重量部の水性媒体中でKホモミキサの撹拌下に投入し、投入後25分間10,000rpmで撹拌して分散造粒した。さらに、撹拌をパドル撹拌機に変えて60℃で10時間撹拌し、重合を完結させた。その後、冷却し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄してシリカを溶解除去し、水洗し、脱水し、乾燥して分級し体積平均径1.1μの粒子(A)を得た。軟化点は115℃であった。

一方、以下の方法による粒子(B)を得た。

| | |
|----------------------------------|--------|
| スチレンポリマー | 100重量部 |
| (T _g =90℃, Mn=20,000) | |
| ニグロシン(オリエント化学製) | 4重量部 |

上記混合物をロールミルで120℃で溶融し冷却後スピードミルで微粉砕し、その後ジェットミルで微粉砕し、風力分級機にて分級し体積平均径

重量部と混合して用いて、キヤノン複写機NP-3525で画出しを行った。3万枚までの連続複写においてカブリなく良好であり、画像流れもなく画像濃度1.3の良好な画像が得られた。

実施例-2

| | |
|-------------------------|--------|
| スチレンモノマー | 170重量部 |
| 2-エチルヘキシルアクリ レートモノマー | 29重量部 |
| 環化ゴムCK-450 | 10重量部 |
| (ヘキスト社製) | |
| NKエステル3G | 2重量部 |
| (新中村化学工業製) | |
| カーボンブラック | 10重量部 |
| (STERING B、米國キヤボット製) | |

上記成分をアトライターにより温度60℃で4時間混合して単量体組成物を調製した。得られた単量体組成物に2、2'-アゾビス-

ロジル#200の100重量部をアミノプロピルトリエトキシラン5重量部で処理したもの) 10重量部および0.1N塩酸15重量部を含有する60℃に加温されたイオン交換水1200重量部の水性媒体へTKホモミキサーの攪拌下に投入し、投入後15分間10,000rpmで攪拌して分散造粒した。さらに、攪拌をパドル攪拌機に変えて60℃で10時間攪拌し、重合を完了させた。その後冷却し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄してアミノ変性シリカを溶解除去し、水洗、脱水し、乾燥して分散し体積平均径1 μ mの粒子を得た。軟化点は120℃であった。

粒子(B)を以下の方法により得た。

| | |
|--------------------------|-------|
| スチレンモノマー | 90重量部 |
| 硬化ゴム | 10重量部 |
| ジーターシャリブチルサリチル酸 のCr錯体 | 4重量部 |

上記重合性単量体組成物を130℃に加熱し攪拌下に冷却し、60℃に保温した。2.2 μ アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)

5分間処理をし、その後第2-1図の装置を用いて最短間隔1mm、60m/sec3分間(衝撃部の滞留時間は2sec)で処理をした。槽内温度は50℃であった。搬送率は11.5%であった。搬送率は11.5%であった。

電子顕微鏡で観察したところ、部分的に融着固定化されているのが観察された。摩擦帯電量は-12 μ C/gであった。

上記トナー100重量部にコロイダルシリカR-972(日本アエロジル社製)0.5重量部を外部添加した。

又、粒径250~300 μ mのフエライト粒子100部の表面をシリコン樹脂0.8部で被覆し磁性粒子を得た。上記トナー各々10部と磁性粒子100部とを混合して、第5図の現像装置に各々投入し現像したところ画像精度1.3の良好な画像が得られた。

前述の如く、現像装置としては第5図に示したものを使用した。

実施例装置において感光体ドラム103は矢

3重量部を添加し単量体組成物を調製した。

アミノ変性シリカ(日本アエロジル製アエロジル#200の100重量部にアミノプロピルトリエトキシラン5重量部を反応させたもの)12重量部と蒸留水600重量部、1/10N塩酸30重量部とを入れた容量2lのスチレン製容器に調製した単量体組成物を加え60℃で、TKホモミキサー(特殊機械工業製)を用いて10,000rpmで60分間攪拌して予備分散して分散液を調製した。この分散液をピストン型高圧式均質化機(ゴーリン社製、型式15M-8TA)を用いて吐出圧力400Kg/cm²で造粒した。造粒に要した時間は5分間であった。造粒後、パドル攪拌機で10時間60℃の条件で攪拌し、重合を完了せしめた。その後冷却し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、脱水し、乾燥することにより粒子を得た。Tgは90℃であった。得られた粒子は体積平均径1.2 μ mであった。

粒子(A)1000重量部と粒子(B)50重量部とを第1図の装置を用いて30 μ /sec、

印a方向に60mm/秒の周速度で回転する。122は矢印b方向に66mm/秒の周速度で回転する外径32mm、厚さ0.8mmのスチレンス(SUS304)製のスリーブで、その表面は#600のアランダム造粒を用いて不定型サンドブラストを施し、周方向表面の粗面度を0.8 μ m(Rz=)にした。

一方、回転するスリーブ112内にはフエライト磁石タイプの磁石123を固定して配設し、磁極配置は第5図の如くであり、表面磁束密度の最大値は約800ガウスとした。非磁性ブレード124は1.2mm厚の、非磁性スチレンスを用いた。ブレードスリーブ間隙は400 μ mとした。

このスリーブ122に対向する感光体ドラム3表面には、静電荷電として暗部+600Vで明部+150Vの電荷模様を形成し、スリーブ表面との距離を300 μ mに設定した。そして、上記スリーブに対し電源I34により周波数800Hz、ピーク対ピーク値が1.4KVで、中心値

が+300Vの電圧を印加し、現像を行った。
画像感度1.3の良好な画像が得られ、連続画出しにおいても画像感度の低下はなかった。

実施例-3

| | |
|----------------------------------|--------|
| スチレンモノマー | 180重量部 |
| 2-エチルヘキシルアクリレート | 20重量部 |
| NKエステル2G (中村化学工業製) | 1.1重量部 |
| パラフィン155F (日本精ろう製) | 8重量部 |
| カーボンブラック(STERING R 米国キャボット社製) | 20重量部 |

上記成分をアトライターにより温度60℃で4時間混合して単量体組成物を調製した。得られた単量体組成物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10重量部、及び2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル1重量部を添加し、混合したものを、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとから得られるリン酸カルシウムは20重量部を含有する60℃に加熱されたイ

オン交換水1200重量部の水性媒体へTKホモミキサーの攪拌下に投入し、投入後25分間10,000rpmで攪拌して造粒した。さらに、攪拌をバドル攪拌に変えて60℃で10時間攪拌し、重合を完了させた。その後、冷却し1/10N塩酸で洗浄してリン酸カルシウムを溶解除去し、水性、脱水し乾燥後分選して体積平均径11.5μmの粒子(A)を得た。分級収率は70重量%であり、軟化点は125℃であった。

以下の方法により粒子(B)を得た。
スチレンポリマー
(重量平均分子量40,000 Tg 90℃) 100重量部
ジ-ターシャリブチルサリチル酸
のCr錯体 4重量部
上記混合物をロールミルで120℃で混練し冷却後スピードミルで造粉砕し、その後ジェットミルで微粉砕し、風力分選機にて、体積平均径1μmの粒子を得た。2μm以上は5%以下であった。
粒子(A)1000重量部に、粒子(B)60

重量部を第1図の装置を用いて30m/sec、5分間処理した。

その後第2-1図の装置を用いて、最短間隔1mm、60m/sec、3分間(衝撃部の滞留時間は2sec)処理した。槽内温度は50℃であった。また、粒子(B)による粒子(A)の被覆率は17.3%であった。

電子顕微鏡で観察したところ、部分的に融着固定化されているのが観察された。摩擦帯電量は-13μcc/gであった。

上記トナー100重量部にコロイダルシリカR-972(日本アエロジル社製)0.5重量部を外部添加した。又、粒径250~300nmのフェライト粒子100重量部の表面をシリコーン樹脂0.8重量部で被覆し磁性粒子を得た。

上記トナー10重量部と磁性粒子100重量部とを混合して、第8図の現像装置に各々投入し現像したところ良好な画像が得られた。連続画出しにおいても良好な結果が得られた。

実施例-4

| | |
|--|--------|
| スチレンモノマー | 170重量部 |
| 2-エチルヘキシルアクリレートモノマー | 30重量部 |
| スチレン-ブタジエン-メタクリレート共重合体 (ブタジエン/メタクリレート、10mol%, 数平均分子量=20,000) | 8重量部 |
| NKエステル2G(新中村化学工業製) | 1.1重量部 |
| カーボンブラック(STERING R 米国キャボット社製) | 20重量部 |

上記成分をアトライターにより温度60℃で4時間混合して単量体組成物を調製した。得られた単量体組成物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10重量部、及び2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル1重量部を添加し、混合したものを、アエロジル#200(日本アエロジル製)10重量部を含有する60℃に加熱されたイオン交換水1200重量部の水性媒体へTKホモミキサーの攪拌下に投入し、投入後25分間10,000rpmで攪拌して分散造粒した。

さらに、攪拌をバドル刃攪拌に度えて60℃で10時間攪拌し、重合を完結させた。その後冷却し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄してシリカを溶剤除去し、水洗、脱水し乾燥して分級し体積平均径1.1 μ の粒子(A)を得た。軟化点は115℃であった。

以下の方法により粒子(B)を得た。

スチレンポリマー

(重量平均分子量40,000 Tg 90℃) 100重量部

ニグロシン(オリエント化学製) 4重量部

上記混合物をロールミルで120℃で混練し冷却後スピードミルで粗粉碎し、その後ジェットミルで微粉碎し、風力分級機にて、体積平均径1 μ の粒子を得た。

粒子(A)1000重量部に、粒子(B)50重量部を第1図の装置を用いて30m/sec、5分間処理した。

その後第2-1図の装置を用いて、最短間隙1mm、60m/sec、3分間(衝撃部の滞留時間は2sec)処理した。

上記処方の成分をロールミル(150℃)で約30分間混練し、得られた混練物を冷却した後、粉碎機で、約10 μ m(体積平均径)まで粉碎し、アルピネ社製ジグザグ分級機で、体積平均径約12 μ mになるように微粉カットして、本発明の粒子(A)を得た。軟化点は125℃であった。

粒子(A)1000重量部に前述の実施例4の粒子(B)40重量部を第1図の装置を用いて30m/sec、5分間処理した。その後、第2-1図装置を用いて最短間隙1mm60m/sec、5分間(衝撃部の滞留時間は3.45 μ)処理とした。機内温度は55℃であり破砕率は16.2%であった。

電子顕微鏡で観察したところ、部分的に融着固定化されているのが観察された。摩擦帯電量は+14 μ c/gであった。

上記トナー100重量部に、アミノシリコンオイルで処理されたコロイダルシリカ0.5重量部を添加した。上記現像剤を用いて、キヤノン製

機内温度は50℃であり、破砕率は13.8%であった。

電子顕微鏡で観察したところ、部分的に融着固定化されているのが観察された。摩擦帯電量は+15 μ c/gであった。

上記トナー100重量部にアミノシリコンオイルで処理されたコロイダルシリカ0.5重量部を外部添加した。

上記現像剤を用いて、キヤノン複写機NP-3525で面出しを行った。連続複写においても、カブリがなく良好であり、画像流れもなく良好な画像が得られた。

実施例-5

スチレン-ブチルアクリレート

ジビニルベンゼン共重合体

(Mw=30万)

100重量部

ハイワックス200p(三井石油

化学製、ポリエチレンワックス)

4重量部

磁性体(BIT 8 α /g, pH=7.2,

吸油量 29 α l/100g)

6重量部

複写機NP-3525で面出しを行った。連続複写において、カブリがなく、良好であり、画像流れもなく良好な画像が得られた。

実施例-6

実施例-2の粒子(A)1000重量部に5重量部のジ-ターシャリブチルサリチル酸のCr錯体を第1図の装置を用いて30m/sec、10分間処理した。その後第2-1図の装置を用いて最短間隙1mm、速度60m/sec、6分間(衝撃部の滞留時間は4sec)処理した。機内温度は60℃であり、破砕率は1.3%であった(平均粒径1 μ 、密度1.1)

以下実施例-2と同様にして面出しを行ったところ良好な画像が得られた。

比較例1

実施例3における粒子(A)(摩擦帯電量-2 μ c/g)のみをトナーとして使用して実施例3と同様にして面出しを行ったところ、1000枚面出し時の画像濃度は0.2~0.4と低く、カブリも多かった。

比較例-2

実施例-5の粒子(A)100重量部(摩擦荷電量は $-2\mu\text{c/g}$ であった)に、アミノシリコンオイルで処理されたコロイダルシリカ0.5重量部を外添した。上記製剤を用いて、キヤノン製複写機NP-3525で画出しを行ったところ、1000枚画出し時の画像濃度0.2~0.4と低くカブリが顕著であった。

比較例-3

実施例-5の粒子(A)の組成1000重量部に実施例-4の粒子(B)40重量部を追加し、実施例-5の方法に基づいて混練、粉碎し、同様12 μm のトナーを得た。摩擦荷電量は $+2\mu\text{c/g}$ であった。以下実施例-5と同様にして外添し、画出しを行ったところ、1000枚画出し時の画像濃度0.2~0.4と低く、カブリが顕著であった。

4. 図面の簡単な説明

添付図面中、第1図は粒子(A)と粒子(B)とを、前処理するための装置の一例を概略的に示した図であり、第2-1図は粒子(A)に

粒子(B)を固定化するための装置の一例を概略的に示した図であり、第2-2図は第2-1図の装置の部分拡大図であり、第3-1図は粒子(A)に粒子(B)を固定化するための装置の別の一例を概略的に示した図であり、第3-2図及び第3-3図は第3-1図の装置の部分図であり、第4-1図は粒子(A)に粒子(B)を固定化するためのピンル系の装置の一例を概略的に示した図であり、第4-2図は第4-1図の装置の部分図を示し、第5図は、本発明のトナーを使用して画像出しをおこなうために用いた画像形成装置を概略的に示した図であり、第6図及び第7図は、第5図の装置における現象領域の拡大図であり、第8図は本発明のトナーの断面を概略的に示した図である。

1・・・ジャケツト

2・・・攪拌翼

3・・・モータ

4・・・フタ

5・・・ベース

6・・・制御板

7・・・シリンダ

8・・・フタのロツク

9・・・シリンダ

10・・・方向コントロールユニット

11・・・排出口

12・・・回転軸

13・・・ロータ

14・・・分散羽根

15・・・回転片(ブレード)

16・・・仕切円板

17・・・ケーシング

18・・・ライナー

19・・・衝撃部

20・・・入口室

21・・・出口室

22・・・リターン路

23・・・製品取出弁、

24・・・原料投入弁

25・・・ブローア

26・・・ジャケツト

27・・・回転軸

28・・・ケーシング

29・・・ライナー

30・・・送風羽根

31・・・ロータ(ブレード付)

32・・・出口

33・・・原料投入口

34・・・リターン路

35・・・製品取出し口

36・・・入口

37・・・ジャケツト

38・・・ケーシング

39・・・固定ピン

40・・・入口

41・・・原料投入口

42・・・循環ブローア

43・・・リターン路

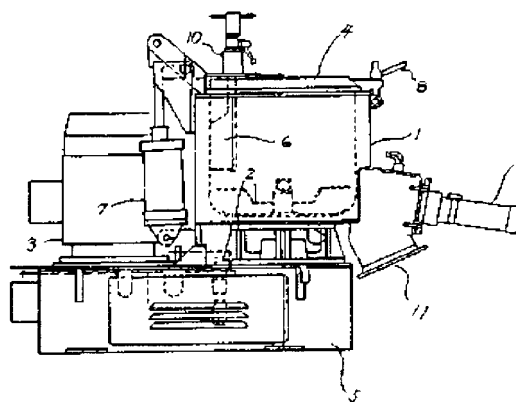
44・・・製品取出口

- 4 5 . . . 出口
- 4 6 . . . ロータ
- 4 7 . . . 回転軸
- 4 8 . . . ジヤケット
- 6 1 . . . 着色粒子 (A)
- 6 2 . . . 荷電制御粒子 (B)
- 1 0 3 . . . 感光体
- 1 2 2 . . . スリーブ
- 1 2 3 . . . 磁石

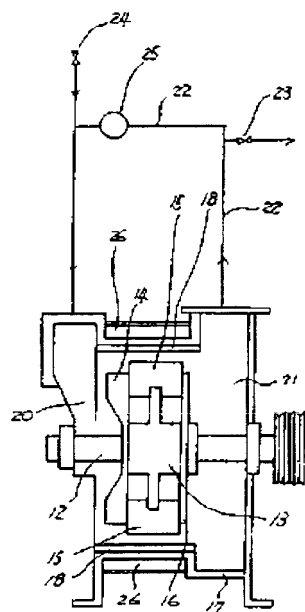
出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸 島 敏 一



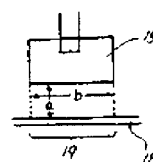
第 1 図



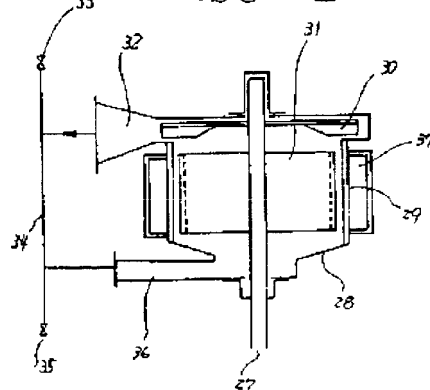
第 2-1 図



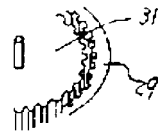
第 2-2 図



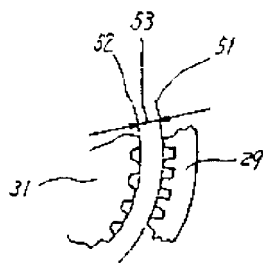
第 3-1 図



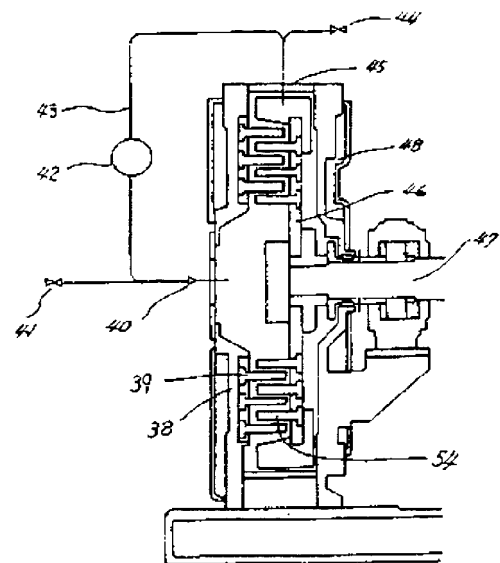
第3-2図



第3-3図

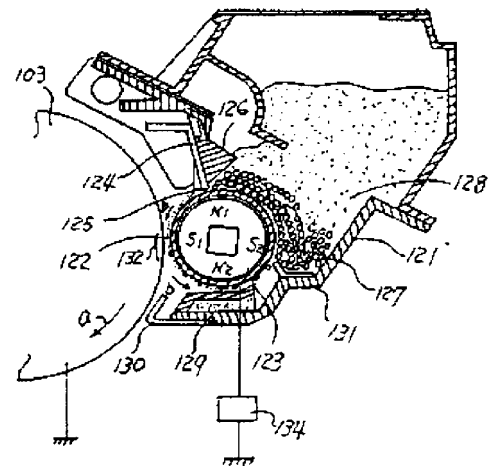
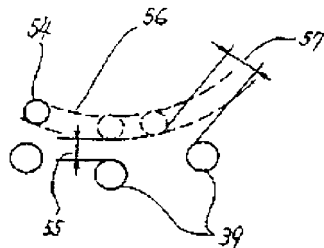


第4-1図

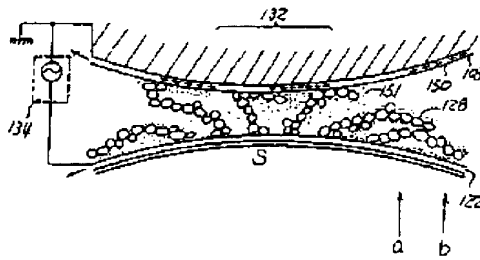


第5図

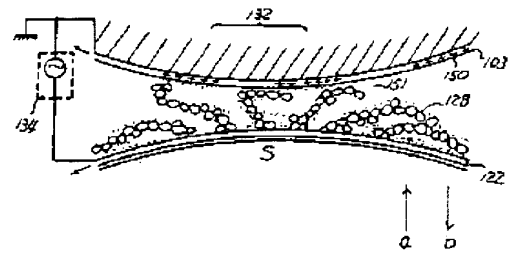
第4-2図



第6図



第7図



第8図

